

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08

B 41 n, 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

39 b5, 22/08

15 1, 3

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2115 373

Aktenzeichen: P 21 15 373.1

Anmeldetag: 30. März 1971

Offenlegungstag: 21. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

30. März 1970

33

Land:

Japan

31

Aktenzeichen:

25894-70

64

Bezeichnung:

Lichtempfindliche Zusammensetzung

81

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Dainippon Ink and Chemicals Inc., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt

Takahashi, Katsutoshi; Takase, Masanori; Urawa, Saitama (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2115373

© 10. 71 109 843/1844

13/90

BEST AVAILABLE COPY

2115373

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41
TELEX 529979
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91189
BANKKONTO:
BANKHAUS H. AUFHAUSER

8 MÜNCHEN 2,
BRAUHAUSSTRASSE 4/III

95/N
K-33(DIC) 46033

DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC., Tokyo/Japan
=====

Lichtempfindliche Zusammensetzung
=====

Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die als Material zur Herstellung für bessere Druckplatten und Gummidruckplatten (flexographische Druckplatten) geeignet ist und die ein Polyurethan-Vorpolymerisat, einen Photosensibilisator und gewünschtenfalls ein äthylenisch ungesättigtes Monomeres umfaßt, wobei das Vorpolymerisat durch Umsetzen einer Hydroxylkomponente, die mindestens 5 Ätherbindungen und eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung an den Endgruppen aufweist, mit einer Polyisocyanatkomponente erhalten wird.

Der Gummidruck ist ein Verfahren, das zum Bedrucken von Verpackungsmaterialien, wie Cellophan, Transparentpapier, Kraftpapier, Wellpappe, Polyäthylenfolien, Polypropylenfolien, Polyvinylchloridfolien, Polyesterfolien oder Aluminiumfolien, geeignet ist. Da eine steigende Nachfrage für Verpackungsmaterialien besteht, ist auch der Gummidruck von steigender Bedeutung.

Beim Gummidruck wurden bisher Kautschukplatten verwendet. Die Kautschukplatten wurden durch eine Reihe von komplizierten Verfahrensstufen hergestellt, einschließlich der Herstellung einer Originalmetallplatte, über das Aufrauen der Oberfläche einer

109843/1844

Metallplatte, das Überziehen der Oberfläche der Metallplatte mit der lichtempfindlichen Lösung, Trocknen des Überzuges, Belichten und Entwickeln, Verfestigen der lichtgehärteten Folie, Ätzen der Platte, Auftragen eines Matrixmaterials auf die Metallplatte und Pressen unter Bildung einer Matrix und anschließend Herstellung und Härtung des Kautschuks unter Verwendung dieser Matrix.

Als Verbesserung dieses Verfahrens wird in der britischen Patentschrift 1 131 617 ein Verfahren zur Herstellung von Gummidruckplatten mit Hilfe eines einfachen Verfahrens aus synthetischem Harz aus einer lichtempfindlichen Zusammensetzung beschrieben, das darin besteht, daß man eine Schicht aus einer lichtempfindlichen Zusammensetzung, die ein ungesättigtes Polyesterharz, einen Photosensibilisator und ein Vernetzungsmittel enthält, durch eine Positiv- oder Negativ-Folie mit aktinischem Licht bestrahlt, um den belichteten Teil zu photopolymerisieren, den nicht-belichteten Teil durch Waschen mit Wasser oder mit einer wäßrigen Lösung, die eine Säure, ein Alkali oder ein organisches Lösungsmittel enthält, entfernt und den belichteten Teil entwickelt.

Bei der Herstellung von Gummidruckplatten aus synthetischen Harzen müssen die verwendeten lichtempfindlichen Zusammensetzungen die folgenden Bedingungen erfüllen.

- 1.) Der belichtete Teil der lichtempfindlichen Zusammensetzung sollte durch die Anwendung von aktinischem Licht zu einem kautschukartigen Elastomeren, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, photopolymerisiert werden.
- 2.) Der nicht-belichtete Teil der lichtempfindlichen Zusammensetzung sollte leicht in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure, einer alkalischen Verbindung oder einem organischen Lösungsmittel löslich sein, und der belichtete Teil sollte leicht zu entwickeln sein.

- 3.) Die Wiederbelichtung kann durch einfache Verfahrensweise nach der Entwicklung bewirkt werden, um die Festigkeit der entstehenden Gummidruckplatten zu steigern.
- 4.) Die durch die Photopolymerisation der lichtempfindlichen Zusammensetzung hergestellten Gummidruckplatten sollten eine gute Abriebfestigkeit aufweisen.
- 5.) Die entstehenden Gummidruckplatten sollten durch die Druckflüssigkeit nicht gelöst werden oder dadurch aufquellen.
- 6.) Die Druckflüssigkeit sollte gut an den Gummidruckplatten anhaften, und die Druckflüssigkeitsübertragung von den Gummidruckplatten auf das zu bedruckende Material sollte ausgezeichnet sein.

Die in der britischen Patentschrift 1 131 617 beschriebene lichtempfindliche Zusammensetzung hat die Neigung, daß ihre Photopolymerisation durch die Anwesenheit von Sauerstoff in der Luft verzögert wird. Das Wiederbelichten der entwickelten Gummidruckplatte sollte in Stickstoffgas erfolgen. Dies ist ein kompliziertes Verfahren. Weiterhin besitzt die entstehende Gummidruckplatte, da die lichtempfindliche Zusammensetzung eine große Menge Esterbindungen, die dem ungesättigten Polyesterharz zuzuschreiben sind, aufweist, eine geringe Alkalifestigkeit und wird daher durch eine alkalische Druckflüssigkeit angegriffen.

Demzufolge ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine lichtempfindliche Zusammensetzung zu schaffen, die die oben angegebenen Bedingungen erfüllt.

Es wurde gefunden, daß eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die ein Polyurethanvorpolymerisat, einen Photosensibilisator und gewünschtenfalls ein äthylenisch ungesättigtes Monomeres umfaßt, wobei das Vorpolymerisat durch Umsetzung einer Hydroxylkomponente, die mindestens 5 Ätherbindungen und eine äthylenisch

ungesättigte Doppelbindung an den Endgruppen aufweist, mit einer Polyisocyanatkomponente hergestellt wurde, die oben erwähnten erfindungsgemäßen Bedingungen erfüllt. Als oben erwähnte Hydroxylkomponente ist die Verwendung einer Hydroxylverbindung, die mindestens 5 Ätherbindungen und eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung an den Endgruppen aufweist (im folgenden kurz als "Hydroxylverbindung A" bezeichnet) am geeignetsten. Es ist ebenfalls möglich, eine Kombination einer Hydroxylverbindung, die mindestens 5 Ätherbindungen aufweist ("Hydroxylverbindung B"), und eine Hydroxylverbindung, die eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung an den Endgruppen aufweist ("Hydroxylverbindung C"), oder eine Kombination der Verbindung A und der Hydroxylverbindung B und/oder der Hydroxylverbindung C zu verwenden.

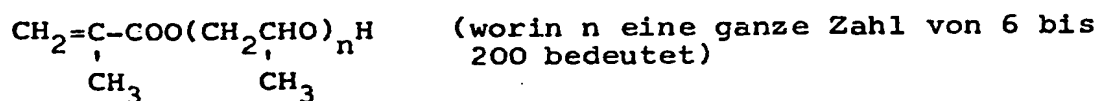
Wenn eine Schicht aus der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung durch eine Negativ- oder Positiv-folie mit aktinischem Licht bestrahlt wird, kann der nicht belichtete Bereich durch Auflösen in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure oder eines Alkalis oder in einem organischen Lösungsmittel abgetrennt werden, jedoch wird der belichtete Teil photopolymerisiert und ergibt ein kautschukartiges Elastomeres, das in Wasser, einer wäßrigen Lösung einer Säure, eines Alkalis, eines organischen Lösungsmittels oder auch in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann in Gegenwart von Sauerstoff photopolymerisiert werden. Die aus dieser lichtempfindlichen Zusammensetzung hergestellten Gummidruckplatten besitzen eine überlegene Alkalifestigkeit. Somit wurden durch die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung alle Nachteile der in der britischen Patentschrift 1 131 617 beschriebenen lichtempfindlichen Zusammensetzung beseitigt, und sie erfüllt ebenfalls die oben unter den Punkten 1 bis 6 beschriebenen Bedingungen.

Wie bereits angegeben, ist die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung, bevor sie photopolymerisiert wurde, in Wasser oder einer wäßrigen Lösung, die eine Säure, ein Alkali oder ein organisches Lösungsmittel enthält, löslich, wird je-

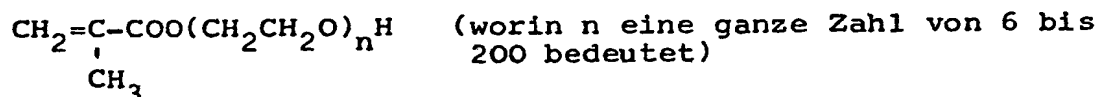
doch nach der Photopolymerisation zu einem kautschukartigen Elastomeren, das nicht länger in Wasser oder der genannten wäßrigen Lösung oder in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Dies ist eine Folge der Anwesenheit von 5 oder mehr Ätherbindungen, die der Hydroxylverbindung A oder der Hydroxylverbindung C in der Hydroxylkomponente zuzuschreiben ist.

Beispiele für Hydroxylverbindungen A sind:

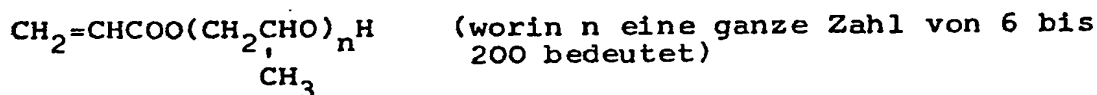
Polypropylenglykolmonomethacrylate der Formel



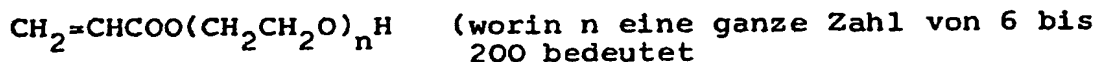
Polyäthylenglykolmonomethacrylate der Formel



Polypropylenglykolmonoacrylate der Formel

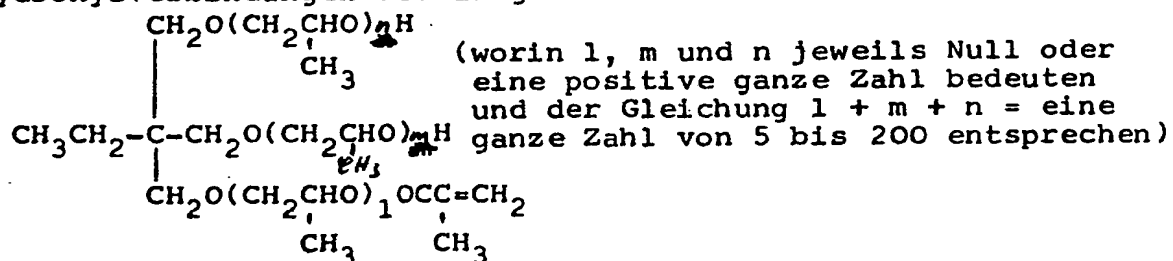


Polyäthylenglykolmonoacrylate der Formel



oder

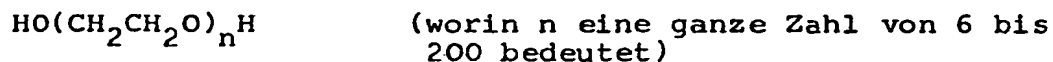
Hydroxylverbindungen der allgemeinen Formel



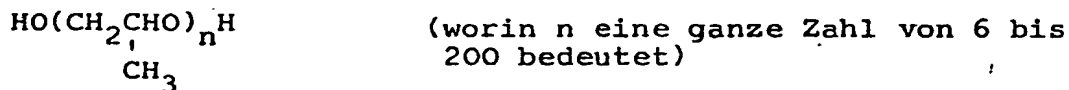
Diese Hydroxylverbindungen können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

Beispiele für die Hydroxylverbindung B schließen ein:

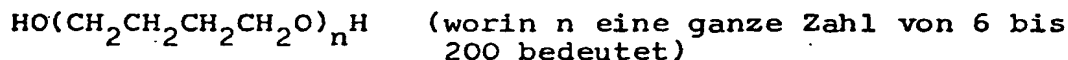
Polyäthylenglykole der Formel



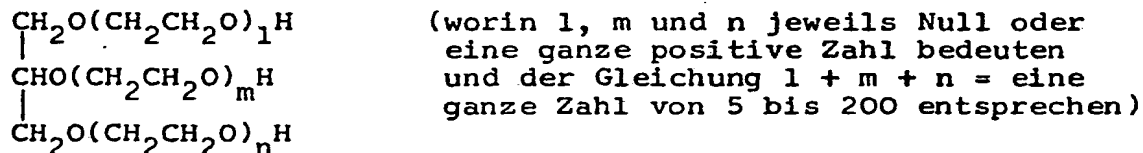
Polypropylenglykole der Formel



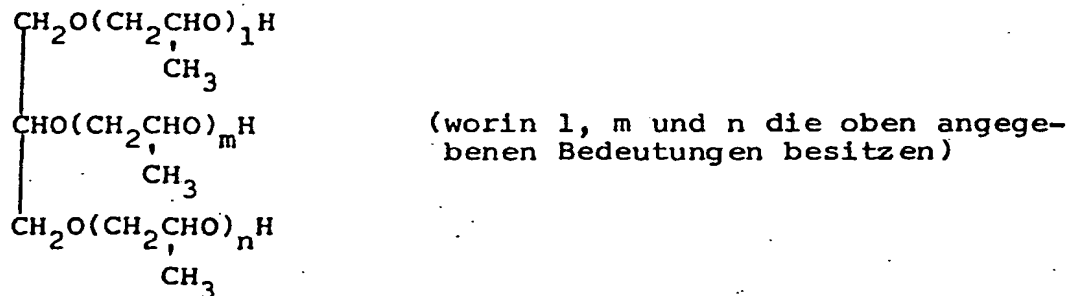
Polytetramethylenglykole der Formel



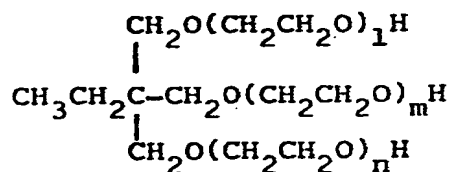
polyoxyäthylierte Glycerine der Formel



polyoxypropylierte Glycerine der Formel

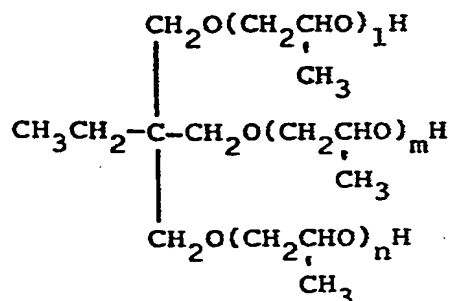


polyoxyäthylierte Trimethylolpropane der Formel



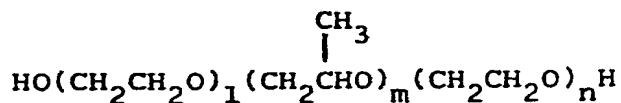
(worin 1, m und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen)

polyoxypropylierte Trimethylolpropane der Formel



(worin 1, m und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen)

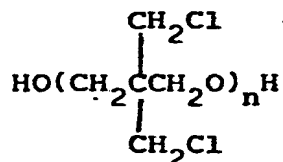
Hydroxylverbindungen der Formel



(worin 1, m und n jeweils eine positive ganze Zahl von mindestens 1 bedeuten und der Gleichung $1+m+n =$ eine ganze Zahl von 5 bis 200 entsprechen)

oder

Polyoxäthanverbindungen, wie Poly-[3,3-bis(chlormethyl)-~~oxaerylo-~~^{oxacyclo-}butan] der Formel



(worin n eine ganze Zahl von 6 bis 200 bedeutet)

Diese Hydroxylverbindungen B können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

Daß das erfindungsgemäße Vorpolymerisat selbst in Gegenwart von Sauerstoff in Luft photopolymerisiert werden kann, ist eine

Folge einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen, was der Hydroxylverbindung A oder der Hydroxylverbindung B in der Hydroxylkomponente des Vorpolymerisats zuzuschreiben ist.

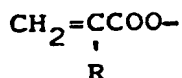
Beispiele für die Hydroxylverbindung C schließen ein 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, Diäthylenglykolmonoacrylat, Diäthylenglykolmonomethacrylat, Hydroxystyrol, Glycerindimethacrylat, ein äquimolares Reaktionsprodukt von Glycidylmethacrylat und Acrylsäure, Trimethylolpropandimethacrylat, Trimethylpropanmonomethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythritmonomethacrylat, Allylalkohol, 2-Bromallylalkohol oder 2-Chlorallylalkohol. Diese Hydroxylverbindungen C können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

Die Herstellung der Hydroxylkomponente, die mindestens 5 Ätherbindungen und eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält, erfolgt im Grunde durch die Verwendung der Hydroxylverbindung A oder einer Kombination der Hydroxylverbindung B und der Hydroxylverbindung C. Gewünschtenfalls kann die Hydroxylverbindung A zusammen mit der Hydroxylverbindung B und/oder der Hydroxylverbindung C verwendet werden. Weiterhin kann, um die Härte, die Flexibilität, die Abriebfestigkeit oder die Lösungsmittelfestigkeit der herzustellenden Gummidruckplatte zu steuern, eine andere Hydroxylverbindung (die im folgenden als "Hydroxylverbindung D" bezeichnet wird), die sich von den Hydroxylverbindungen A, B und C, die oben bereits beschrieben wurden, unterscheidet, als Teil der Hydroxylkomponente in dem erfindungsgemäßen Vorpolymerisat verwendet werden.

Beispiele für die Hydroxylverbindung D, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, schließen ein Octylalkohol, Decylalkohol, Tridecylalkohol, Stearylalkohol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Dipropylen-

glykol, Triäthylenglykol, 1,3-Butylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropanmonoacetat, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit und Sorbit. Diese Hydroxylverbindungen D können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die in dem Vorpolymerisat enthaltene äthylenisch ungesättigte Doppelbindung auf die Endgruppen verteilt und ist in diesen Endgruppen enthalten. Dies ist notwendig, damit die lichtempfindliche Zusammensetzung, die das Vorpolymerisat enthält, selbst in Luft photopolymerisiert werden kann. Die besonders bevorzugten äthylenisch ungesättigten Doppelbindungen sind jene, die einer Acryloylgruppe, einer Methacryloylgruppe oder einer Äthacryloylgruppe der allgemeinen Formel



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder eine Äthylgruppe bedeutet, entsprechen.

Die Polyisocyanatkomponente, die mit der Hydroxylgruppe unter Bildung des Vorpolymerisats umgesetzt wird, ist eine Verbindung, die mindestens 2 Isocyanatgruppen im Molekül aufweist. Beispiele für derartige Isocyanatverbindungen sind 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, Xylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat-dimeres, 1,5-Naphthylendiisocyanat, ein Triphenylurethan-Reaktionsprodukt aus Hexantriol und 2,4-Tolylendiisocyanat, ein Triphenylurethan-Reaktionsprodukt aus Trimethylolpropan und 2,4-Tolylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, eine Biuret-Verbindung aus einer Hexamethylendiisocyanatverbindung. Diese Polyisocyanatverbindungen können entweder allein oder in Kombination verwendet werden. Gewünschtenfalls kann eine Monoisocyanatverbindung, die eine Isocyanatgruppe im Molekül aufweist, wie Phenylisocyanat, n-Butylisocyanat, n-Octylisocyanat, Stearylisocyanat oder Methoxyäthylisocyanat, bei der Herstellung des

Vorpolymerisats zusammen mit den beschriebenen Polyisocyanatverbindungen verwendet werden.

Die Ätherbindung, die in der Hydroxylverbindung A und der Hydroxylverbindung B (die beide im folgenden als "polyätherartige Hydroxylverbindung" bezeichnet werden) enthalten ist, dient dazu, die Löslichkeit der lichtempfindlichen Zusammensetzung in Wasser oder einer wäßrigen Lösung zu steigern, und auch dazu, der erhaltenen Gummidruckplatte eine kautschukartige Elastizität zu verleihen. Um die genannten Wirkungen voll durch Verwendung der Hydroxylverbindung C und der Hydroxylverbindung D zusammen mit der polyätherartigen Hydroxylverbindung zu erreichen, ist es wünschenswert, die polyätherartige Hydroxylverbindung in einer Menge von mindestens $\frac{M}{M+0,8 E} \times 100$ Mol-%,

bezogen auf die Gesamtmenge an Hydroxylverbindungen, zu verwenden. In der obigen Gleichung bedeutet M ein durchschnittliches Molekulargewicht der Hydroxylverbindungen C und D. Wenn $n_1, n_2, \dots n_i$ Mole der Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von $m_1, m_2, \dots m_i$ vorhanden sind, dann ist

$M = \frac{\sum m_i n_i}{\sum n_i}$ und E ein durchschnittliches Molekulargewicht der polyätherartigen Hydroxylverbindungen. Wenn $n_1, n_2, \dots n_j$ Mole der polyätherartigen Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von $e_1, e_2, \dots e_j$ vorhanden sind, dann gilt:

$$E = \frac{\sum e_j n_j}{\sum n_j}.$$

Wenn z.B. Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1540 (Hydroxylverbindung B), Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 200 (Hydroxylverbindung D) und 2-Hydroxyäthylmethacrylat (Hydroxylverbindung C) in einem Molverhältnis von 1:9 verwendet werden, gilt:

$$\frac{M}{M+0,8 E} \times 100 = \frac{137}{137 + 0,8 \times 1540} \times 100 \doteq 10,0. \text{ Somit ist es}$$

wünschenswert, mindestens 10,0 Mol-% Polyäthylenglykol mit

109843/1844

einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1540, bezogen auf die Gesamtmenge der Hydroxylkomponente im Vorpolymerisat, zu verwenden. Als weiteres Beispiel gilt, wenn Triäthylenglykol (Hydroxylverbindung D) und Polyäthylenglykolmonomethacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 468 (Hydroxylverbindung A) als Hydroxylkomponente verwendet werden:

$$\frac{M}{M+0,8 E} \times 100 = \frac{150}{150 + 0,8 \times 468} \times 100 = 28,6. \text{ Es ist daher wün-}$$

schenswert, Polyäthylenglykolmonomethacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 468 in einer Menge von mindestens 28,6 Mol-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydroxylkomponente, zu verwenden. Als weiteres Beispiel gilt, daß, wenn 2-Hydroxyäthylacrylat (Hydroxylverbindung C) und Polyäthylenglykolmonomethacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 (Hydroxylverbindung ~~B~~) als Hydroxylkomponente verwendet werden:

$$\frac{M}{M+0,8 E} \times 100 = \frac{116}{116 + 0,8 \times 1000} \times 100 = 12,7.$$

Somit ist es wünschenswert, mindestens 12,7 Mol-% Polyäthylenglykolmonomethacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydroxylkomponente, zu verwenden.

Die Photohärtungseigenschaften der lichtempfindlichen Zusammensetzung - obwohl sie durch die Art und die Menge des Photosensibilisators, der zusammen mit dem Vorpolymerisat verwendet wird, und die Art und die Menge des als erforderlich verwendeten äthylenisch ungesättigten Monomeren beeinflusst werden - stehen in enger Beziehung zu der Menge an äthylenisch ungesättigter Doppelbindung an den Endgruppen, die die Hydroxylverbindung A und/oder die Hydroxylverbindung C aufweist. Wenn die Gesamtmenge der bei der Herstellung des Vorpolymerisats verwendeten Hydroxylkomponente und der Polyisocyanatkomponente W g beträgt und n_1, n_2, \dots, n_k Mole der Hydroxylverbindung A und/oder der Hydroxylverbindung C, die jeweils N_1, N_2, \dots, N_k äthylenisch ungesättigte Doppelbindungen an den Endgruppen aufweisen, vorhanden sind, wird ein Wert durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$\Phi = \frac{W}{\sum N_k \cdot n_k}$. Wenn Φ größer ist als 9000, ist es sehr schwer,

die lichtempfindliche Zusammensetzung innerhalb kurzer Zeit zu härten, und die Beständigkeit der entstehenden Gummidruckplatte gegenüber Chemikalien wird sehr schlecht. Wenn eine weit überlegene Druckdauerhaftigkeit von der Gummidruckplatte gefordert wird, ist es wünschenswert, den Wert von Φ auf unterhalb 7000 einzustellen.

Das Verhältnis der Hydroxylkomponente zu der Polyisocyanatkomponente übt starke Wirkung auf die Löslichkeit der lichtempfindlichen Zusammensetzung in Wasser oder einer wäßrigen Lösung, die eine Säure, ein Alkali oder ein organisches Lösungsmittel aufweist, auf die Viskosität, die Gebrauchsdauer und die physikalischen Eigenschaften der Gummidruckplatte aus. Im allgemeinen ist es wünschenswert, beide Komponenten so umzusetzen, daß die folgende Gleichung erfüllt wird:

$$0,85 \leq \frac{H}{I} \leq 2,3$$

worin H die Anzahl der in der Hydroxylkomponente enthaltenen Hydroxylgruppen und I die Anzahl der in der Polyisocyanatkomponente enthaltenen Isocyanatgruppen bedeuten.

Wenn nicht-umgesetzte aktive Isocyanatgruppen in dem entstehenden Vorpolymerisat verbleiben, sollte die Konzentration der Isocyanatgruppen auf einen Wert unterhalb 0,5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung, eingestellt werden.

Um die Herstellungsreaktion des Vorpolymerisats glatt ablaufen zu lassen, kann ein organisches Lösungsmittel oder ein äthylensich ungesättigtes Monomeres (das im folgenden genauer beschrieben wird), das mit den Isocyanat- und Hydroxylgruppen nicht reagiert, in dem Reaktionssystem vorhanden sein. Das organische Lösungsmittel hat vorzugsweise einen niedrigen Siedepunkt, da es nach der Beendigung der Reaktion abgetrennt werden

109843/1844

muß. Beispiele für derartige organische Lösungsmittel sind Methyläthylketon, Äthylacetat, Propylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropyläther, Methylisobutylketon, Benzol oder Toluol. Die organischen Lösungsmittel können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur kann höher liegen als Raumtemperatur, und die Temperatur wird derart eingestellt, daß die Polymerisationsreaktion auf Grundlage der in dem Reaktionssystem enthaltenen ungesättigten Doppelbindungen nicht beschleunigt wird. Unnötig hohe Temperaturen sollten vermieden werden, da derartige hohe Temperaturen die Gelierung des Reaktionsprodukts bewirken. Im allgemeinen beträgt die Reaktionstemperatur 40 bis 120°C, vorzugsweise 50 bis 90°C.

Zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit kann ein Katalysator, wie ein quaternäres Ammoniumsalz oder eine Organozinnverbindung, in dem Reaktionssystem vorhanden sein. Ein Polymerisationsinhibitor kann auch zugesetzt werden, um die Polymerisation der äthylenisch ungesättigten Doppelbindungen, die in dem Reaktionssystem während der Herstellung der Vorpolymerisats enthalten sind, zu inhibieren. Beispiele für derartige Polymerisationsinhibitoren schließen ein Benzochinon, 2,5-Diphenyl-p-benzochinon, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethyläther, Brenzcatechin oder p-tert.-Butylbrenzcatechin. Die Menge an Polymerisationsinhibitor beträgt 0,005 bis 1,000 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erforderlichen, zu dem Reaktionssystem gegebenen äthylenisch ungesättigten Monomeren und dem herzustellenden Vorpolymerisat.

Beispiele für den Photosensibilisator, der unter Bildung der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung in das Vorpolymerisat eingearbeitet wird, schließen ein Diketone, wie Benzil und Diacetyl, Benzoin und Derivate davon, wie Benzoinmethyläther, Benzoinäthyläther, Benzoinbutyläther und α -Methylbenzoin; organische Sulfide, wie Diphenylmonosulfid, Diphenyldisulfid, Desylphenylsulfid und Tetramethylthiurammonosulfid;

S-Acyldithiocarbamate, wie S-Benzoyl-N,N-dimethyldithiocarbamat und S-(p-Chlorbenzoyl)-N,N-dimethyldithiocarbamat; Phenone, wie Acetonphenon, Benzophenon, p-Brombenzophenon und 4,4'-Bis-(dimethylamino)-Benzophenon, und organische Sulfonylchloride, wie Benzolsulfonylchlorid, o-Toluolsulfonylchlorid und 2-Naphthalinsulfonylchlorid. Farbstoffe, wie Eosin und Thionin, können auch verwendet werden. Die Menge an Photosensibilisator beträgt 0,001 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung.

Beispiele für das äthylenisch ungesättigte Monomere, das in das Vorpolymerisat und den Photosensibilisator, wenn notwendig, eingearbeitet wird, um der lichtempfindlichen Zusammensetzung eine bessere Verarbeitbarkeit zu verleihen oder die physikalischen Eigenschaften der Gummidruckplatte zu verbessern, schließen ein Styrol, Chlorstyrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Propylacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isopropylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Amylacrylat, Acrylnitril, Äthylenglykoldimethacrylat, Äthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Diallylphthalat, Diallylisophthalat, Vinylacetat oder Vinylbutyrat, die gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiv sind.

Wie bereits angegeben, kann ein derartiges äthylenisch ungesättigtes Monomeres zu dem Reaktionssystem zugegeben werden, um die Reaktion glatt ablaufen zu lassen. In diesem Fall muß das Monomere im Gegensatz zu dem organischen Lösungsmittel nach der Beendigung der Reaktion nicht von dem Vorpolymerisat abgetrennt werden und ist daher geeigneter. Weiterhin können als äthylenisch ungesättigte Monomere die äthylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Isocyanatgruppen reagieren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid oder die Hydroxylverbindung A oder C, verwendet werden. In diesem Fall wird das Monomere nach der Herstellung des Vorpolymerisats oder zusammen mit der Hydroxylkomponente in der letzten Stufe der Herstellung des Vorpolymerisats zugegeben.

109843/1244

Die Härte der Gummidruckplatte, die durch die Photopolymerisation der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung hergestellt wird, steht in enger Beziehung zu der Art und Menge des äthylenisch ungesättigten Monomeren. Im allgemeinen erstreckt sich das Verhältnis von Vorpolymerisat zum äthylenisch ungesättigten Monomeren von 100:0 bis 40:60, vorzugsweise von 100:0 bis 60:40.

Wenn die so erhaltene lichtempfindliche Zusammensetzung mit aktinischen Lichtstrahlen mit einer Wellenlänge von 1800 bis 7000 Å bestrahlt wird, polymerisiert die Zusammensetzung leicht zu einem kautschukartigen Elastomeren aus, das ausgezeichnete Wasser- und Chemikalien-Festigkeiten aufweist. Die in diesem Fall zu verwendende Lichtquelle kann jede Lichtquelle sein, die aktinische Lichtstrahlen mit einer Wellenlänge von 1800 bis 7000 Å hervorzurufen vermag. Z.B. können Ultraviolett-Fluoreszenz-Lampen, Niederdruck-Quecksilberlampen, Hochdruck-quecksilberlampen, Ultrahochdruck-Quecksilberlampen oder Kohlenstofflichtbogenlampen genannt werden.

Gummidruckplatten können durch ein sehr einfaches Verfahren aus der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung hergestellt werden. Ein Beispiel für die Herstellung wird im folgenden gegeben.

Ein lichtempfindliches Element wird zunächst hergestellt, indem man ein Trägerblatt (2), eine Schicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung (3), eine transparente Folie (4), eine Negativ- oder Positiv-Folie (5), eine Glasplatte (6) in dieser Reihenfolge auf einer Glasplatte (1) übereinanderschichtet. Die Glasplatten (1) und (6) können vorzugsweise aus einer polierten Glasplatte aus Sodaglas, Pyrexglas oder Quarzglas mit einer Dicke von etwa 0,5 bis 10 mm bestehen. Wenn ein Teil der Schicht aus der lichtempfindlichen Zusammensetzung (3) photopolymerisiert wird, dient die photogehärtete Zusammensetzung als Trägerblatt (2), und daher ist das Trägerblatt (2) nicht immer notwendig. Das Trägerblatt (2) kann mit Hinsicht

auf die Wirtschaftlichkeit und die Leichtigkeit des Aufmontierens der Gummidruckplatte auf den Druckzylinder verwendet werden. Das Trägerblatt (2) kann z.B. ein Kautschukblatt, eine Kunststoff-Folie, eine Metallplatte oder ein gewebtes Tuch etc. sein. Die Dicke der lichtempfindlichen Zusammensetzungsschicht (3) kann 0,1 bis 10 mm betragen. Die transparente Folie (4) ist nicht immer notwendig, kann jedoch verwendet werden, um die Trennung der Negativ- oder Positiv-Folie (5) von der Schicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung (3) zu erleichtern und eine Zerstörung oder Schädigung der Negativ- oder Positiv-Folie (5) zu verhindern. Geeignete Beispiele für derartige Folien schließen ein Cellophan, Polyesterfolien, Polyäthylenfolien, Polypropylenfolien oder Polyvinylchloridfolien. Danach wird das Gefüge von oben durch die Glasplatte (6) und die Negativ- oder Positiv-Folie (5) mit aktinischen Lichtstrahlen bestrahlt. Dabei wird der belichtete Teil der Schicht aus lichtempfindlicher Zusammensetzung (3) zu einem kautschukartigen Elastomeren photopolymerisiert, das in Wasser oder einer wäßrigen Lösung, die eine Säure, ein Alkali oder ein organisches Lösungsmittel enthält, unlöslich ist, und bildet einen Bildbereich. Wenn das Trägerblatt (2) nicht verwendet wird, wird das Gefüge auch von unten mit aktinischem Licht bestrahlt, so daß die untere Schicht der Schicht (3) zu einem kautschukartigen Elastomeren photopolymerisiert wird, das das Trägerblatt (2) ersetzen kann. Der nicht-belichtete Teil wird dann durch Auflösen in Wasser oder einer wäßrigen Lösung, die eine Säure, ein Alkali oder ein organisches Lösungsmittel enthält, gelöst, wodurch sich ein Nicht-Bildbereich bildet. In dieser Weise wird die angestrebte Gummidruckplatte hergestellt.

Um die Festigkeit der Gummidruckplatte zu steigern, wird sie schließlich nochmals mit aktinischem Licht belichtet. Da die Gummidruckplatte selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff voll photopolymerisiert werden kann, kann dieses Wiederbelichtungsverfahren in einfacher Weise in Luft erfolgen. Natürlich kann dies auch in einem Strom aus einem inerten Gas, wie Stickstoff, bewirkt werden.

109843/1844

Die aus der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung hergestellte Gummidruckplatte besitzt eine gute Druckfähigkeit, gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser, Säure und organischen Lösungsmitteln und besitzt eine besonders gute Alkalifestigkeit, verglichen mit der üblichen Gummidruckplatte aus synthetischem Harz. Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung findet ebenfalls Anwendung als Material zur Herstellung verschiedener photomarkierter Substanzen, wie Namensschilder, beschriebener Platten und dergleichen.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele 1 bis 3

Tolylendiisocyanat (2,4-Tolylendiisocyanat/2,6-Tolylendiisocyanat = 80/20) (348 g, 2,0 Mol) wurde auf 70°C erhitzt. Dann wurden dazu tropfenweise im Verlaufe von 1 Stunde 1000 g Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000, das auf 70°C erhitzt worden war, zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht oberhalb 70°C stieg, und die Reaktion wurde 5 Stunden durchgeführt. Danach wurde tropfenweise im Verlauf von 0,5 Stunden eine Lösung von 286 g (2,2 Mol) 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 0,286 g p-Benzochinon hinzugegeben. Dann wurde die Reaktion weitere 7 Stunden durchgeführt, und man erhielt ein schwach-gelbes transparentes Vorpolymerisat.

Zu dem entstehenden Vorpolymerisat gab man 10 g jeweils der in Tabelle I angegebenen äthylenisch ungesättigten Monomeren und 1 g Benzoïnmethylläther. Diese Materialien wurden gleichmäßig zu drei Arten von lichtempfindlichen Zusammensetzungen vermischt.

Ein lichtempfindliches Element wurde hergestellt, indem man eine 3,0 mm dicke Schicht aus lichtempfindlicher Zusammensetzung (3), eine 18 Mikron dicke Polyesterfolie (4), eine eine Negativ-Folie (5) und eine 5 mm dicke polierte Glasplatte (6)

in dieser Reihenfolge auf einer 5,0 mm dicken polierten Glasplatte ⁽²⁾ aufeinanderlegte.

Dann wurden die Glasplatten (1) und (6) mit Hilfe einer Hochdruck-Quecksilberlampe (800 W) mit einem Abstand von 35 cm von der Glasplatte mit aktinischen Lichtstrahlen bestrahlt. Die Belichtungszeit für die Glasplatte (6) betrug 6 Minuten und 3 Minuten für die Glasplatte (1).

Nach der Belichtung wurde die lichtempfindliche Zusammensetzungsschicht (3) mit Wasser bei 25°C entwickelt unter Bildung eines kautschukartigen Elastomeren, das ein lebhaftes Reliefbild aufwies und eine Gummidruckplatte darstellt.

Zur Verfestigung der Gummidruckplatte wurde sie 5 Minuten in Luft mit aktinischen Lichtstrahlen aus einer Hochdruck-Quecksilberlampe, die in einem Abstand von 35 cm angebracht war, bestrahlt, so daß man die Gummidruckplatten mit der in Tabelle I angegebenen Shore-(A)-Härte erhielt.

Unter Verwendung der erhaltenen Gummidruckplatten wurden mit Hilfe einer wäßrigen oder einer oleophilen Gummidruckflüssigkeit Drucke auf Wellpappe, Kraftpapier, Cellophan und Polyäthylenfolie hergestellt. Die Übertragung der Druckflüssigkeit ist besser als im Fall der Verwendung von Kautschukdruckplatten, und die Gummidruckplatte zeigte eine ausgezeichnete Druckfähigkeit.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Äthylenisch ungesättig- tes Monomeres	Härte [Shore (A)]
1	Methylmethacrylat	93
2	n-Butylmethacrylat	80
3	Äthylmethacrylat	75

109843/1844

Beispiele 4 bis 11

Jedes der in der Tabelle II angegebenenäthylenisch ungesättigtenMonomerenwurde zu jedem der aus den in Tabelle II angegebenen Materialien hergestellten Vorpolymerisaten gegeben, so daß man eine Vorpolymerisatlösung erhielt. Zu den Lösungen gab man 1 Gewichts-% Benzoinmethylläther, bezogen auf das Gesamtgewicht. Die Materialien wurden gleichförmig miteinander vermischt, und man erhielt eine lichtempfindliche Zusammensetzung.

Unter Verwendung jeder der lichtempfindlichen Zusammensetzungen wurde eine Gummidruckplatte in gleicher Weise, wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, hergestellt. Die erhaltenen Gummidruckplatten zeigten eine gute kautschukartige Elastizität und die in der Tabelle II angegebenen Shore-A-Härten.

Tabelle II

Bei- spiel Nr.	Verwendete Hydroxylverbindungen				Polyisocyanat- verbindung	Äthylenisch ungesättig- tes Mono- meres	Shore A- Härte
	A	B	C	D			
4	-	PEG 2000 2000 g	2HEMA 286 g	-	TDI, 348 g	-	60
5	-	PEG 2000 2000 g	2HEMA 286 g	-	TDI, 348 g	MMA, 292 g	79
6	-	PEG 2000 2000 g	2HEMA 255 g	-	TDI, 348 g	EA, 325 g	48
7	-	PEG 1540 1230 g	2HEMA 255 g	DPG 268 g	XDI, 376 g	EA, 210 g	65
8	-	Polyglykol 15-200 2600 g	2HEMA 429 g	-	TDI, 522 g	EA, 400 g	68
9	Blenmer PE-400 1030 g	-	-	-	TDI, 174 g	BMA, 130 g	77
10	Blenmer PE-400 400 g	PEG 1540 770 g	CHPMA 98 g	TMP 67 g	TDI, 348 g	EA, 525 g TMPTMA, 41 g	90
11	Blenmer PE-400 440 g	PEG 1540 770 g	-	-	TDI, 174 g	EA, 325 g AA, 11 g	62

In der Tabelle II werden die folgenden Abkürzungen benutzt:

PEG 1540: Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1540

PEG 2000: Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000

Polyglykol 15-200: Polyätherpolyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2600 (Produkt der Dow Chemical Corporation)

Blenmer PE 400: Polyäthylenglykolmonomethacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 (Produkt der Nippon Oil and Fats Co. Ltd.)

2HEMA: 2-Hydroxyäthylmethacrylat

2HEA: 2-Hydroxyäthylacrylat

DPG: Dipropylenglykol

TDI: Tolyldiisocyanat (*Isomerenverhältnis 2,4/2,6 = 80/20*)

XDI: Xylyldiisocyanat (Isomerenverhältnis m/p=70-75/30-25)

MMA: Methylmethacrylat

EA: Äthylacrylat

BMA: n-Butylmethacrylat

CHPMA: 3-Chlor-2-hydroxypropylmethacrylat

AA: Acrylsäure

TMPTMA: Trimethylolpropantrimethacrylat

TMP: Trimethylolpropan

Beispiel 12

Eine lichtempfindliche Zusammensetzung wurde in gleicher Weise wie ~~der~~ in Beispiel 1 angegebenen hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Methylmethacrylat 10 g einer Mischung aus Trimethylolpropantrimethacrylat und Triäthylenglykoldiacrylat (Gewichtsverhältnis 7:3) verwendet wurde.

Ein lichtempfindliches Element wurde hergestellt durch Aufeinanderanschichten einer 2,0 mm dicken, auf der Oberfläche aufgerauhten Polyurethankautschukfolie (2), einer 1,0 mm dicken

Schicht der oben erhaltenen lichtempfindlichen Zusammensetzung (3), einer 12 Mikron dicken Polyesterfolie (4), einer Negativ-Folie (5) und einer Glasplatte (6) auf einer Glasplatte (1), wobei diese Reihenfolge eingehalten wurde.

Dann wurde die Glasplatte (6) 5 Minuten mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe (800 W), die in einem Abstand von 35 cm angebracht war, mit aktinischem Licht bestrahlt. Der belichtete Teil wurde mit Wasser bei 25°C entwickelt. In dieser Weise erhielt man eine Gummidruckplatte mit einem Reliefbild mit kautschukartiger Elastizität, das auf einem Polyurethankautschuk aufgebracht war.

Das Reliefbild wurde in Luft nochmals mit aktinischen Lichtstrahlen belichtet und zeigte nach der Wiederbelichtung eine Shore-Härte (A) von 89.

P a t e n t a n s p r ü c h e
=====

- 1.) Lichtempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polyurethanvorpolymerisat und einen Photosensibilisator umfaßt, wobei das Vorpolymerisat durch Umsetzung einer Hydroxylkomponente, die mindestens 5 Ätherbindungen und eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung an den Endgruppen aufweist, mit einer Polyisocyanatkomponente hergestellt wurde.
- 2.) Lichtempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polyurethanvorpolymerisat, einen Photosensibilisator und ein äthylenisch ungesättigtes Monomeres enthält, wobei das Vorpolymerisat durch Umsetzung einer Hydroxylkomponente, die mindestens 5 Ätherbindungen und eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung an den Endgruppen aufweist, mit einer Polyisocyanatkomponente hergestellt wurde.
- 3.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Hydroxylverbindung A ist, die mindestens 5 Ätherbindungen und eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung an den Endgruppen aufweist.
- 4.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung A mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen und einer Hydroxylverbindung B mit mindestens 5 Ätherbindungen ist.
- 5.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung A mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung

an den Endgruppen und einer Hydroxylverbindung C mit einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen ist.

- 6.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung B mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer Hydroxylverbindung C mit einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen ist.
- 7.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung A mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen, einer Hydroxylverbindung B mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer Hydroxylverbindung C mit einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen ist.
- 8.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Hydroxylverbindung A mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen ist.
- 9.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung A mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen und einer Hydroxylverbindung B mit mindestens 5 Ätherbindungen ist.
- 10.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung A mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen und einer Hydroxylverbindung C mit einer

äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen ist.

- 11.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung B mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer Hydroxylverbindung C mit einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen ist.
- 12.) Lichtempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylkomponente eine Kombination einer Hydroxylverbindung A mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen und einer Hydroxylverbindung B mit mindestens 5 Ätherbindungen und einer Hydroxylverbindung C mit einer äthylenisch ungesättigten Doppelbindung an den Endgruppen ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)